

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
21. Juni 2001 (21.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/44338 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 18/62, A61K 6/087, C08G 18/67 (74) Anwälte: ABITZ, Walter usw.; Abitz & Partner, Poschingerstrasse 6, 81628 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/12775

(22) Internationales Anmeldedatum:  
15. Dezember 2000 (15.12.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 61 342.7 17. Dezember 1999 (17.12.1999) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): ESPE DENTAL AG [DE/DE]; Espe Platz, 82229 Seefeld (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): HECHT, Reinhold [DE/DE]; Inninger Strasse 6, 82266 Inning-Buch (DE), LECHNER, Günther [DE/DE]; Am Teilsrain 3, 82237 Wörthsee (DE), LEHMANN, Thomas [DE/DE]; Robert-Koch-Strasse 79, 84489 Burghausen (DE), ECKHARDT, Gunther [DE/DE]; Hurtenstrasse 8, 82346 Frieding (DE), GANGNUS, Bernd [DE/DE]; Moosweg 2b, 82346 Andechs (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: RADICALLY CURABLE URETHANE PREPOLYMERS AND THEIR USE IN DENTAL MATERIALS

(54) Bezeichnung: RADIKALISCH HÄRTBARE URETHANPRÄPOLYMERE UND DEREN VERWENDUNG IN DENTALMASSEN

(57) Abstract: The invention relates to urethane prepolymers that are obtained by reacting: (A) 15 to 85 % by weight of one or more  $\alpha,\omega$ -terminated poly(meth)acrylate diols; (B) 0 to 30 % by weight of one or more radically curable, polyhydroxyfunctional compounds; (C) 14 to 60 % by weight of one or more polyisocyanates; (D) 1 to 40 % by weight of a monofunctional compound that reacts with isocyanate groups and that additionally comprises one or more radically curable groups. The invention further relates to the use of the inventive prepolymers.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Urethanpräpolymere, erhältlich durch Umsetzung von: A) 15 bis 85 Gew.-% eines oder mehrerer  $\alpha,\omega$ -terminierter Poly(meth)acrylatdirole; B) 0 bis 30 Gew.-% einer oder mehrerer radikalisch härtbarer, polyhydroxyfunktioneller Verbindungen; C) 14 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer Polyisocyanat; D) 1 bis 40 Gew.-% einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven monofunktionalen Verbindung, die zusätzlich über eine oder mehrere radikalisch härtbare Gruppierungen verfügt, sowie deren Verwendung.

**WO 01/44338 A1**

## RADIKALISCH HÄRTBARE URETHANPRÄPOLYMERE UND DEREN VERWENDUNG IN DENTALMASSEN

Die vorliegende Erfindung beschreibt di- oder höherfunktionelle radikalisch härtbare Urethanpräpolymere und deren Einsatz in polymerisierbaren Massen.

5 Die Erfindung beschreibt weiterhin die Verwendung der polymerisierbaren Massen im Dentalbereich, beispielsweise als Füllungsmaterialien, Stumpfaufbaumaterialien, Befestigungszemente, provisorische Kronen- und Brückenmaterialien, zahntechnische Werkstoffe, Modellmaterialien oder zur Herstellung von Inlays, Onlays, Verblendschalen, Kronen und Brücken.

10

Für solche Anwendungszwecke geeignete Materialien weisen vorzugsweise eine hohe Schlagzähigkeit, hohe Elastizität bei hoher Härte sowie eine geringe Quellneigung aufweisen. Diese Eigenschaften werden im wesentlichen durch die verwendeten Monomere bestimmt.

15

Im Stand der Technik werden als geeignete Monomere vor allem ethylenisch ungesättigte Verbindungen, wie Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureester, beschrieben.

20

Speziell aus der Gruppe der Urethan(meth)acrylate wird beispielsweise in der Dentalindustrie im wesentlichen 7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo-3,14,-dioxa-5,12-diazahexadecan-1,16-dioxy-dimethacrylat (z.B. Plex 666-1, Röhm) verwendet, welches mit seinem niedrigen Molekulargewicht wenig elastifizierend wirkt und die Schlagzähigkeit nur wenig verbessert.

25

Um die elastifizierenden Eigenschaften und die Schlagzähigkeit zu verbessern werden beispielsweise in der Lackindustrie bei radikalisch härtbaren Systemen eine Vielzahl von mit (Meth)acrylatgruppen endfunktionalisierten Polyurethanoligomeren verwendet, die Polyester-, Polyether-, Polybutadien- und/oder Polycarbonat-Einheiten besitzen. Jedoch weisen diese Systeme eine Reihe von Nachteilen auf:

- 2 -

So neigen die Esterbindungen der Polyester-Urethan(meth)acrylate und der Polycarbonat-Urethan(meth)acrylate bei Kontakt mit Feuchtigkeit zur Hydrolyse, wodurch insbesondere die mechanischen Werte daraus hergestellter  
5 Formulierungen herabgesetzt werden.

Urethan(meth)acrylate auf Polyetherbasis zeigen eine deutlich geringere Anfälligkeit gegen Hydrolyse. Allerdings weisen diese Systeme aufgrund ihrer Hydrophilie eine vermehrte Wasseraufnahme und damit eine erhöhte  
10 Quellneigung und geringere Festigkeit auf, die mit einer leichten Verfärbbarkeit einhergeht. Solche Systeme sind daher für ästhetisch anspruchsvolle Anwendungen nicht geeignet.

Ein weiterer Nachteil der Polyether-Urethan(meth)acrylate liegt in deren  
15 mangelnder Oxidationsbeständigkeit in Folge des oxidativen Polyetherkettenabbaus.

Die Polybutadien-Urethan(meth)acrylate zeigen zwar hervorragende elastische Eigenschaften, doch werden sie durch die vorhandenen Doppelbindungen leicht  
20 durch kurzwellige Strahlung, wie sie im Sonnenlicht enthalten ist, verfärbt.

Prinzipiell können auch aus niedermolekularen aliphatischen und/oder aromatischen Diolen Urethan(meth)acrylate hergestellt werden. Diese zeigen jedoch nicht so gute elastische und schlagzähmodifizierende Eigenschaften, wie  
25 die obengenannten Urethan(meth)acrylate, die Weichsegmente auf Polyester-, Polyether-, Polybutadien- und/oder Polycarbonateinheiten enthalten.

Es besteht daher ein erheblicher Bedarf an Monomeren, die in härtbaren Massen zu einer Verbesserung der Schlagzähigkeit führen, gute Elastizität bei hoher  
30 Härte aufweisen und nur wenig quellen.

- 3 -

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Monomere zur Verfügung zu stellen, aus denen Massen formuliert werden können, die eine verbesserte Schlagzähigkeit, bei gleichzeitig hoher Härte und guter Elastizität aufweisen.

5    Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese Anforderungen mit Urethanpräpolymeren erreicht werden, die erhältlich sind durch Umsetzung von:

(A) 15 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer  $\alpha,\omega$ -terminierter Poly(meth)acrylatdiole,

10

(B) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-% einer oder mehrerer radikalisch härtbarer, polyhydroxyfunktioneller Verbindungen,

15

(C) 14 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 18 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Polyisocyanate,

(D) 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 35 Gew.-% einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven monofunktionellen Verbindung, die zusätzlich über eine oder mehrere radikalisch härtbare Gruppierungen verfügt.

20

Überraschenderweise zeigen Massen, die mit den erfindungsgemäßen Monomeren formuliert wurden, eine extrem geringe Quellung.

25    Ferner sind die Monomere toxikologisch unbedenklich und eignen sich daher besonders für den Einsatz im Dentalbereich.

Bei den  $\alpha, \omega$ -terminierten Poly(meth)acrylatdienen der Komponente (A) handelt es sich um Verbindungen, die zwei endständige Hydroxylgruppen aufweisen. Geeignete Ausgangsverbindungen zum Aufbau dieser  $\alpha, \omega$ -terminierten 30 Poly(meth)acrylatdiole und das Herstellverfahren für diese Verbindungen werden

- 4 -

in der EP-B1-0 622 378 bzw. EP-B1-0 205 846 ausführlich beschrieben. Unter der Bezeichnung „Tego-Diol“ sind sie von der Firma Tego kommerziell erhältlich.

Bei der Komponente (B) handelt es sich um radikalisch härtbare Verbindungen,  
5 beispielsweise auf (Meth)acrylatbasis, die gemäß DIN 53 240 OH-Zahlen bevorzugt von 40 bis 700 mg KOH/g und besonders bevorzugt von 80 bis 500 mg KOH/g aufweisen.

Geeignete Vertreter sind beispielsweise polyhydroxygruppenhaltige  
10 Polyester(meth)acrylatpräpolymere, wie sie in der US-A-4 206 205, DE-OS-40 40 290, DE-OS-33 16 592, DE-OS-37 04 098 und in „UV & EB Curing Formulations for Printing Inks Coatings and Paints“, ed. R. Holman and P. Oldring, published by SITA Technology, London (England) 1988, S. 36f. beschrieben werden.

15 Alternativ können auch polyhydroxygruppenhaltige Polyepoxy(meth)acrylatpräpolymere, die durch Umsetzung von Polyepoxiden mit (Meth)acrylsäure zugänglich sind, und/oder polyhydroxygruppenhaltige Polyurethan(meth)acrylatpräpolymere eingesetzt werden.

20 Besonders bevorzugte Vertreter sind polyhydroxygruppenhaltige Polyepoxy(meth)acrylatpräpolymere, wie 2,2-Bis-[p-(2'-hydroxy-3'-methacryloyloxypropoxy)-phenyl]-propan (Bis-GMA) oder 2,2-Bis-[p-(2'-hydroxy-3'-acryloyloxypropoxy)-phenyl]-propan (Bis-GA) und polyhydroxygruppenhaltige (Meth)acrylatester, wie Glycerinmono(meth)acrylat,  
25 Trimethylolpropanmono(meth)acrylat oder Pentaerythritdi(meth)acrylat.

Geeignete Polyisocyanate der Komponente (C) sind aliphatischer, cycloaliphatischer und/oder aromatischer Natur und weisen mindestens zwei freie Isocyanatgruppen auf. Vorzugsweise werden Diisocyanate X(NCO)<sub>2</sub> eingesetzt,  
30 wobei X einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 12 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 18 C-Atomen, einen

- 5 -

aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 16 C-Atomen und/oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 C-Atomen bedeutet.

Beispiele für derartige Diisocyanate sind: 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-

5 Hexamethylendiisocyanat (HDI), 2,4,4-Trimethyl-hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, meta- und para-Tetramethylxyloldiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,6- und 2,4-Toluoldiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 2,4' und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat.

10

Es ist selbstverständlich auch möglich, die aus der Polyurethanchemie bekannten höherfunktionellen Polyisocyanate oder auch modifizierte, beispielsweise Carbodiimidgruppen-, Allophanatgruppen-, Isocyanuratgruppen und/oder Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate einzusetzen bzw. anteilig mitzuverwenden. Besonders bevorzugte Isocyanate sind Isophorondiisocyanat und 2,4,4-Trimethyl-hexamethylendiisocyanat.

20

Verbindungen der Komponente (D) weisen eine gegenüber Isocyanaten reaktive funktionelle Gruppe auf, beispielsweise eine Hydroxygruppe oder Aminogruppe, und verfügen darüber hinaus über eine bzw. mehrere radikalisch härtbare Gruppierungen. Die radikalisch härbaren Gruppierungen sind bevorzugt auf (Meth)acrylatbasis. Die Vertreter dieser Komponente (D) können auch als Abmischung eingesetzt werden.

25

Geeignete Vertreter sind beispielsweise 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, Glycerindi(meth)acrylat und/oder Trimethylolpropandi(meth)acrylat. Besonders bevorzugt sind 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und/oder 2-Hydroxyethylacrylat (HEA).

30

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Urethanpräpolymere werden beispielsweise die Komponenten (A) bis (C) in einem Reaktor vorgelegt oder

- 6 -

einzelzudosiert und unter wasserfreien Bedingungen, beispielsweise in einem Temperaturbereich von -20°C bis 160°C, bevorzugt in einem Temperaturbereich von 0°C bis 130°C und besonders bevorzugt einem Temperaturbereich von 20°C bis 100°C zu einem NCO-haltigen Präpolymeren umgesetzt.

5

Das Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Verbindungen beträgt 1,1 : 1 bis 8 : 1, bevorzugt 1,5 : 1 bis 4 : 1.

- Die Isocyanatpolyadditionsreaktion kann in Gegenwart von aus der Polyurethanchemie bekannten Katalysatoren, beispielsweise Organo-Zinn-Verbindungen, wie Dibutylzinndilaurat oder Aminkatalysatoren, wie Diazabicyclo[2.2.2]octan, erfolgen. Weiterhin kann die Synthese sowohl in der Schmelze als auch in einem geeigneten Lösungsmittel, welches vor oder während der Präpolymerherstellung zugesetzt werden kann, erfolgen. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Aceton, 2-Butanon, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dimethylformamid, N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), Ethylacetat, Alkylether von Ethylen- und Propylenglykol und aromatische Kohlenwasserstoffe. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Ethylacetat als Lösungsmittel.
- 10 Zu den NCO-haltigen Präpolymeren wird unter Röhren die Komponente (D) komplett oder portionsweise zudosiert und beispielsweise in einem Temperaturbereich von -20°C bis 160°C, bevorzugt in einem Temperaturbereich von 0°C bis 130°C und besonders bevorzugt einem Temperaturbereich von 20°C bis 100°C zur Reaktion gebracht. Die Menge an zu verwendender Komponente (D) hängt von den noch vorhandenen, nicht umgesetzten Isocyanatgruppen des Präpolymeren ab. Die Bestimmung des Isocyanatgehalts des Präpolymeren erfolgt beispielsweise gemäß DIN 53 185.
- 15

- Beispielsweise kann das aus GPC-Messungen gegen Polystyrolstandards erhaltene Gewichtsmittel des Molekulargewichts ( $M_w$ ) zwischen 400 und 200.000 g/mol, bevorzugt zwischen 500 und 100.000 g/mol und besonders bevorzugt

- 7 -

zwischen 600 und 50.000 g/mol liegen. Natürlich können die Molekulargewichte auch außerhalb dieser Bereiche liegen, soweit es die Anwendung der erfindungsgemäßen Polyurethanpräpolymere zulässt.

5 Die erfindungsgemäßen Urethanpräpolymere eignen sich beispielsweise zur Herstellung von härtbaren Massen, wie Dentalmassen oder zum Beschichten, Vergießen und Verkleben von Substraten.

Härtbare Formulierungen, beispielsweise für die Verwendung im Dentalbereich,  
10 enthalten bevorzugt folgende Komponenten:

- (K1) 1 bis 70 Gew.-%, insbesondere 2 bis 50 Gew.-% erfindungsgemäßes  
Urethanpräpolymer,
- 15 (K2) 8,9 bis 70 Gew.-%, insbesondere 10 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer  
radikalisch polymerisierbarer Monomerer,
- (K3) 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 10 bis 87,9 Gew.-% Füllstoffe,
- 20 (K4) 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-% Initiatoren und  
gegebenenfalls Aktivatoren,

(K5) 0 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0 bis 20 Gew.-% Additive, gegebenenfalls  
Pigmente Thixotropiehilfsmittel, Weichmacher.

25 Die mit den erfindungsgemäßen Urethanpräpolymeren formulierten Massen  
zeichnen sich durch besonders gute Schlagzähigkeit, gute Elastizität bei hoher  
Härte und überraschend geringe Quellneigung aus.

30 Als Komponente (K2) werden mono-, di-, oder höherfunktionelle ethylenisch  
ungesättigte Verbindungen, bevorzugt auf Acrylat- und/oder Methacrylatbasis

- 8 -

eingesetzt. Diese können sowohl monomere als auch höhermolekulare oligomere oder polymere Acrylate beinhalten. Ferner können sie in alleiniger Form oder in Abmischung in den Formulierungen eingesetzt werden.

- 5 Geeignete Monomere sind beispielsweise die Acrylsäure- und Methacrylsäureester mono-, di- oder höherfunktioneller Alkohole. Exemplarisch seien genannt: Methyl(meth)acrylat, iso-Butyl(meth)acrylat, Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat (TEGDMA), Hexandioldi(meth)acrylat, Dodecandioldi(meth)acrylat und  
10 Trimethylolpropantri(meth)acrylat.

Vorteilhaft einsetzbar ist weiterhin Bisphenol-A-di(meth)acrylat sowie die davon abgeleiteten ethoxy- bzw. propoxylierten Di(meth)acrylate. Auch die in der US-A-  
3 066 112 beschriebenen Monomere auf Basis von Bisphenol-A und  
15 Glycidyl(meth)acrylat oder deren durch Addition von Isocyanaten entstandenen Derivate sind geeignet.

Besonders geeignet sind auch die in der DE-C-28 16 823 genannten Diacryl- und Dimethacrylsäureester des Bis(hydroxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-decans und die  
20 Diacryl- und Dimethacrylsäureester der mit 1 bis 3 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten verlängerten Verbindungen des Bis(hydroxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-decans.

Auch Urethan(meth)acrylate, wie 7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo-5,12-diazahexadecan-1,16-dioxy-dimethacrylat (UDMA), können Bestandteil der Komponente (K2) sein.

Füllstoffe gemäß Komponente (K3) können anorganische Füllstoffe, beispielsweise Quarz, gemahlene Gläser, nicht wasserlösliche Fluoride wie CaF<sub>2</sub>,  
30 Kieselgele sowie Kieselsäure, insbesondere pyrogene Kieselsäure und deren Granulate sein. Auch Christobalit, Calciumsilikat, Zirkoniumsilikat, Zeolithe,

- 9 -

einschließlich der Molekularsiebe, Metalloxidpulver, wie Aluminium- oder Zinkoxide bzw. deren Mischoxide, Bariumsulfat, Yttriumfluorid, Calciumcarbonat sind als Füllstoffe einsetzbar.

s Auch fluoridauslösende Füllstoffe, beispielsweise komplexe anorganische Fluoride der allgemeinen Formel  $A_nMF_m$  wie in der DE-A-44 45 266 beschrieben, können eingesetzt bzw. zugesetzt werden. Dabei bedeutet A ein ein- oder mehrwertiges Kation, M ein Metall der III, IV, V Haupt- oder Nebengruppe, n eine ganze Zahl von 1 bis 3 und m eine ganze Zahl von 4 bis 6.

10

Bestandteil der Komponente (K3) können auch organische Füllstoffe sein. Exemplarisch genannt seien übliche perlörmige Polymere und Copolymere auf Basis von Methylmethacrylat, die beispielsweise bei der Fa. Röhm unter der Bezeichnung „Plexidon“ oder „Plex“ erhältlich sind.

15

Zum besseren Einbau in die Polymermatrix kann es von Vorteil sein, die genannten Füllstoffe sowie gegebenenfalls röntgenopake Zusatzstoffe zu hydrophobieren. Die Menge des eingesetzten Silans beträgt üblicherweise 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf anorganische Füllstoffe, bevorzugt 1 bis 6 Gew.-%,

20 ganz besonders bevorzugt 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf anorganische Füllstoffe. Übliche Hydrophobierungsmittel sind Silane, beispielsweise Trimethoxymethacryloxypropylsilan. Die maximale mittlere Korngröße der anorganischen Füllstoffe beträgt vorzugsweise 15 µm, insbesondere 8 µm. Ganz besonders bevorzugt werden Füllstoffe mit einer mittleren Korngröße von < 3 µm  
25 eingesetzt.

Unter Initiatoren gemäß Komponente (K4) sind Initiatorsysteme, die die radikalische Polymerisation der Monomeren bewirken, beispielsweise Photoinitiatoren und/oder sogenannte Redoxinitiatorsysteme und/oder thermische  
30 Initiatoren zu verstehen.

- 10 -

Als Photoinitiatoren eignen sich beispielsweise  $\alpha$ -Diketone, wie Campherchinon, in Verbindung mit sekundären und tertiären Aminen, oder Mono- und Bisacylphosphinoxide, wie 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenyl-phosphinoxid und Bis-(2,6-dichlorbenzoyl)-4-n-propylphenyl-phosphinoxid. Es eignen sich aber auch 5 andere Verbindungen dieses Typs, wie sie in den europäischen Patentveröffentlichungsschriften EP-A-0 073 413, EP-A-0 007 508, EP-A-0 047 902, EP-A-0 057 474 und EP-A-0 184 095 beschrieben sind.

Als Redoxinitiatorssysteme eignen sich organische Peroxidverbindungen 10 zusammen mit sogenannten Aktivatoren. Als organische Peroxidverbindungen kommen dabei insbesondere Verbindungen wie Lauroylperoxid, Benzoylperoxid sowie p-Chlorbenzoylperoxid und p-Methylbenzoylperoxid in Betracht.

Als Aktivatoren eignen sich beispielsweise tertiäre aromatische Amine, wie die 15 aus der US-A-3 541 068 bekannten N,N-Bis-(hydroxyalkyl)-3,5-xylidine sowie die aus der DE-A-26 58 530 bekannten N,N-Bis-(hydroxyalkyl)-3,5-di-t-butylaniline, insbesondere N,N-Bis-( $\beta$ -oxybutyl)-3,5-di-t-butylanilin sowie N,N-Bis-(hydroxyalkyl)-3,4,5-trimethylaniline.

20 Gut geeignete Aktivatoren sind auch die in der DE-B-14 95 520 beschriebenen Barbitursäuren und Barbitursäurederivate sowie die in der EP-A-0 059 451 beschriebenen Malonylsulfamide. Bevorzugte Malonylsulfamide sind 2,6-Dimethyl-4-isobutylmalonylsulfamid, 2,6-Diisobutyl-4-propylmalonylsulfamid, 2,6-Dibutyl-4-propylmalonylsulfamid, 2,6-Dimethyl-4-ethylmalonylsulfamid sowie 2,6-25 Dioctyl-4-isobutylmalonylsulfamid.

Zur weiteren Beschleunigung wird die Polymerisation hierbei vorzugsweise in Gegenwart von Schwermetallverbindungen und ionogenem Halogen oder Pseudohalogenen durchgeführt. Als Schwermetall ist Kupfer, als Halogenid das 30 Chloridion besonders geeignet. Das Schwermetall wird geeigneterweise in Form löslicher organischer Verbindungen eingesetzt. Ebenso werden die Halogenid-

- 11 -

und Pseudohalogenidionen geeigneterweise in Form von löslichen Salzen eingesetzt, beispielsweise genannt seien die löslichen Aminhydrochloride sowie quartäre Ammoniumchloridverbindungen.

- 5 Wenn die erfindungsgemäßen Dentalmassen ein Redoxinitiatorsystem aus organischem Peroxid und Aktivator enthalten, so sind vorzugsweise Peroxid und Aktivator in räumlich voneinander getrennten Teilen der erfindungsgemäßen Dentalmasse vorhanden, die erst unmittelbar vor der Anwendung homogen miteinander vermischt werden. Liegen nebeneinander organisches Peroxid,  
10 Kupferverbindung, Halogenid und Malonylsulfamid und/oder Barbitursäure vor, so ist es insbesondere sinnvoll, dass organisches Peroxid, Malonylsulfamid und/oder Barbitursäure und die Kombination Kupferverbindung/Halogenid in drei räumlich voneinander getrennten Bestandteilen vorliegen. Beispielsweise können die Kombination Kupferverbindung/Halogenid, polymerisierbare Monomere sowie  
15 Füllstoffe zu einer Paste verknnetet sein und die anderen Komponenten in oben beschriebener Weise jeweils mit einer geringen Menge an Füllstoffen oder insbesondere Thixotropie-Hilfsmitteln, wie silanisierter Kieselsäure, und einem Weichmacher, beispielsweise Phthalat, zu zwei separaten Pasten verknnetet sein. Andererseits können die polymerisierbaren Monomeren auch zusammen mit  
20 organischem Peroxid und Füllern vorliegen. Alternativ ist auch eine Aufteilung von organischem Peroxid, Kupferverbindung, Halogenid und Malonylsulfamid und/oder Barbitursäure gemäß DE-A-199 28 238 realisierbar.

Als Vertreter der Komponente (K5) können beispielsweise zur Erhöhung der  
25 Flexibilität der Massen lösliche organische Polymere eingesetzt werden. Geeignet sind beispielsweise Polyvinylacetat sowie die Copolymeren auf Basis Vinylchlorid/Vinylacetat, Vinylchlorid/Vinylisobutylether und Vinylacetat/Maleinsäuredibutylether. Gut geeignet als zusätzliche Weichmacher sind beispielsweise Dibutyl-, Dioctyl- und Dinonylphthalate oder -adipate sowie  
30 höhermolekulare Polyphthalsäure- und Adipinsäureester. Als Thixotropiehilfsmittel können neben pyrogenen Kieselsäuren auch modifizierte

- 12 -

Schichtsilikate (Bentonite) oder organische Modifikatoren, beispielsweise auf Basis hydrierter Rizinusöle eingesetzt werden. Als Additive können weiterhin Verzögerer, wie sie in der EP-A-0 374 824 als Komponente (d) beschrieben sind, in den Formulierungen enthalten sein.

5

Die erfindungsgemäßen Komponenten können beispielsweise auf zwei Pasten wie folgt verteilt sein:

- 10            • Paste 1:    Teile von K3, Teile von K4, K5  
               • Paste 2:    K1, K2, Teile von K3, Teile von K4.

Dentalmaterialien, die die erfindungsgemäßen Urethanpräpolymere enthalten, können beispielsweise als Füllungsmaterialien, Zemente, provisorische Kronen- und Brückenmaterialien, Verblendkunststoffe, Prothesenmaterialien, 15 Kieferorthopädische Materialien, Kunststoffe zur Fissurenversiegelung, Modellierkunststoffe oder Modellkunststoffe verwendet werden.

20 Die erfindungsgemäßen Urethanpräpolymere und daraus hergestellte Formulierungen eignen sich auch für das Verkleben und Beschichten von Substraten. Exemplarisch sei die Beschichtung von Holz, Metall, Glas oder Plastik genannt. Weiterhin eignen sich die erfindungsgemäßen Urethanpräpolymere und daraus hergestellte Formulierungen beispielsweise auch zur Herstellung von Formkörpern.

25 Bevorzugt werden Massen, enthaltend die erfindungsgemäßen Urethanpräpolymere, als zweikomponentige Mischungen formuliert, wobei diese vorzugsweise in ein Kartuschensystem abgefüllt werden und die Massen über einen statischen oder dynamischen Mischaufsaß ausgebracht, homogen vermischt und ausgehärtet werden.

30

- 13 -

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher beschrieben, wobei diese als die Erfindung in keinster Weise limitierend zu verstehen sind.

5

### Beispiele

#### Herstellungsbeispiel 1: Urethanacrylat

In einem mit Thermometer, Rückflußkühler, mechanischem Rührer und Trockenrohr ausgestatteten 2l 3-Halskolben werden 212 g (ca. 0,2 Mol) Tego-Diol  
10 BD-1000, 70 g Essigsäureethylester und 0,1 g Dibutylzinndilaurat vorgelegt und unter Kühlung 126 g (0,6 Mol) Trimethyl-hexamethylendiisocyanat über einen Zeitraum von 30 Minuten zudosiert. Das Reaktionsgemisch wird 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt bis der Isocyanat-Gehalt auf 7,7% gefallen ist. Unter Kühlung werden 91 g Hydroxyethylacrylat zugegeben. Nach 72 Stunden bei Raumtemperatur wird ein Isocyanatwert von 0 ermittelt, womit die Reaktion  
15 beendet ist. Der Essigsäureethylester kann im Feinvakuum abdestilliert werden.

#### Herstellungsbeispiel 2: Urethanmethacrylat

20 In einem mit Thermometer, Rückflußkühler, mechanischem Rührer und Trockenrohr ausgestatteten 2l 3-Halskolben werden 212 g (ca. 0,2 Mol) Tego-Diol BD-1000, 140 g Aceton und 0,1 g Dibutylzinndilaurat vorgelegt und unter Kühlung 84 g (0,4 Mol) Trimethyl-hexamethylendiisocyanat über einen Zeitraum von 30 Minuten zudosiert. Das Reaktionsgemisch wird 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt bis der Isocyanat-Gehalt auf 3,7% gefallen ist. Unter Kühlung werden 53 g Hydroxyethylmethacrylat zugegeben. Nach 72 Stunden bei Raumtemperatur wird ein Isocyanatwert von 0,1% ermittelt, womit die Reaktion beendet ist. Der Essigsäureethylester kann im Feinvakuum abdestilliert werden.

30

### Verwendungsbeispiele

Aus den in Tabelle 1 und Tabelle 2 aufgeführten Bestandteilen werden jeweils

- 14 -

10g Katalysator- und 100g Basispaste geknetet. Diese werden in 10 : 1-Kartuschen der Firma Mixpack, Rotkreuz gefüllt. Zur Anwendung werden sie mittels eines Dispensers durch eine statische Mischvorrichtung gedrückt und dabei vermischt, so dass die Aushärtung innerhalb von einigen Minuten eintritt.

5

**Tabelle 1:**

<b>Katalysator</b>			
<b>Komponente</b>	<b>Bestandteil</b>	<b>Menge [g]</b>	<b>Gew.-%</b>
K3	Fluoroaluminosilikatglaspulver ( $\varnothing < 12\mu\text{m}$ )	3,4	34
K3	Mikrofeine Kieselsäure silanisiert (HDKH 2000, Wacker, Burghausen)	0,7	7
K4	1-Benzyl-5-phenylbarbitursäure	0,1	1
K4	3,5,5-Trimethylhexansäure-tertiärbutylester	0,06	0,6
K5	2,2-Bis-4-(2-hydroxyethoxyphenyl)-propan-bis-acetat	5,74	57,4

- 15 -

**Tabelle 2:**

<b>Verwendungsbeispiel 1</b>			
<b>Komponente</b>	<b>Basis 1</b>	<b>Menge [g]</b>	<b>Gew.-%</b>
K3	Fluoroaluminosilicatglaspulver (Ø<12µm) silanisiert mit Methacryloxypropyltrimethoxysilan	25	25
K3	mikrofeine Kieselsäure silanisiert (HDKH 2000, Wacker)	7	7
K4	Bis-(1-phenylpentan-1,3-dionato)-kupfer(II)	0,00775	0,00775
K4	(β-Phenylethyl)-dibutyl-ammonium-chlorid	0,352	0,352
K1	Urethanacrylat:: Herstellungsbeispiel 1	13,6	13,6
K2	2,2-Bis-4(acryloxy-bisethylenglycol)-phenylpropan	54,04025	54,04025

<b>Verwendungsbeispiel 2</b>			
<b>Komponente</b>	<b>Basis 2</b>	<b>Menge [g]</b>	<b>Gew.-%</b>
K3	Fluoroaluminosilicatglaspulver (Ø<12µm) silanisiert mit Methacryloxypropyltrimethoxysilan	25	25
K3	mikrofeine Kieselsäure silanisiert (HDKH 2000, Wacker)	7	7
K4	Bis-(1-phenylpentan-1,3-dionato)-kupfer(II)	0,00775	0,00775
K4	(β-Phenylethyl)-dibutyl-ammonium-chlorid	0,352	0,352
K1	Urethanmethacrylat: Herstellungsbeispiel 2	13,6	13,6
K2	2,2-Bis-4(acryloxy-bisethylenglycol)-phenylpropan	54,04025	54,04025

- 16 -

<b>Vergleichsbeispiel 1</b>		
<b>Basis 3</b>	<b>Menge [g]</b>	<b>Gew.-%</b>
Fluoroaluminosilicatglaspulver (Ø<12µm) silanisiert mit Methacryloxypropyltrimethoxysilan	25	25
mikrofeine Kieselsäure silanisiert (HDKH 2000, Wacker)	7	7
Bis-(1-phenylpentan-1,3-dionato)-kupfer(II)	0,00775	0,00775
(β-Phenylethyl)-dibutyl-ammonium-chlorid	0,352	0,352
Polyesterurethan-Acrylat 98-446 (Rahn)	13,6	13,6
2,2-Bis(4(acryloxy-bisethylenglycol)-phenylpropan	54,04025	54,04025

<b>Vergleichsbeispiel 2</b>		
<b>Basis 4</b>	<b>Menge [g]</b>	<b>Gew.-%</b>
Fluoroaluminosilicatglaspulver (Ø<12µm) silanisiert mit Methacryloxypropyltrimethoxysilan	25	25
mikrofeine Kieselsäure silanisiert (HDKH 2000, Wacker)	7	7
Bis-(1-phenylpentan-1,3-dionato)-kupfer(II)	0,00775	0,00775
(β-Phenylethyl)-dibutyl-ammonium-chlorid	0,352	0,352
Polyetherurethan-Acrylat BR-372 (Bomar)	13,6	13,6
2,2-Bis(4(acryloxy-bisethylenglycol)-phenylpropan	54,04025	54,04025

- 17 -

Mit den ausgehärteten Prüfkörpern wurden folgende Messwerte erhalten:

**Tabelle 3:**

Basis	Polyurethan-(meth)acrylat	Lineare Quellung, 7d in 36°C H <sub>2</sub> O [%]	E-Modul [MPa]	Durchbiegung bei Bruch [mm]	Schlagzähigkeit [kJ/m <sup>2</sup> ]
1	Urethanacrylat: Herstellungsbeispiel 1	0,2	1450	1,7	9,41
2	Urethanmethacrylat Herstellungsbeispiel 2	0,25	1200	1,3	9,97
3	Polyesterurethan-Acrylat 98-446 (Rahn)	0,35	900	1,4	4,89
4	Polyetherurethan-Acrylat BR-372 (Bomar)	0,4	1000	1,2	4,42

- 5 Meßmethoden: E-Modul und Durchbiegung: 3-Punktbiegeversuch;  
Schlagzähigkeit = Kerbschlagzähigkeit;  
lineare Quellung nach Lagerung von Prüfkörpern für 7 Tage  
in Wasser bei 36°C; Angabe in % der Ausgangslänge.

10

Die mit den nicht-erfindungsgemäßen Basispasten 3 und 4 hergestellten Prüfkörper zeigen im Vergleich zu den Prüfkörpern aus erfindungsgemäßen Pasten (Basis 1 und 2) eine erhöhte Quellung, ein erniedrigtes E-Modul und eine stark erniedrigte Schlagzähigkeit.

Patentansprüche

1. Urethanpräpolymere, erhältlich durch Umsetzung von:
  - 5 (A) 15 bis 85 Gew.-% eines oder mehrerer  $\alpha$ ,  $\omega$ -terminierter Poly(meth)acrylatdiole,
  - (B) 0 bis 30 Gew.-% einer oder mehrerer radikalisch härtbarer, polyhydroxyfunktioneller Verbindungen,
  - (C) 14 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer Polyisocyanate,
  - 10 (D) 1 bis 40 Gew.-% einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven monofunktionellen Verbindung, die zusätzlich über eine oder mehrere radikalisch härtbare Gruppierungen verfügt.
2. Urethanpräpolymere gemäß Anspruch 1, wobei die Vertreter der Komponente (B) OH-Zahlen von 40 bis 700 mg KOH/g aufweisen, insbesondere polyhydroxygruppenhaltige Polyester(meth)acrylatpräpolymere, polyhydroxygruppenhaltige Polyepoxy(meth)acrylatpräpolymere, polyhydroxygruppenhaltige Polyurethan(meth)acrylatpräpolymere.
- 20 3. Urethanpräpolymere gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei die Vertreter der Komponente (C) aliphatischer, cycloaliphatischer und/oder aromatischer Natur sind und mindestens zwei freie Isocyanatgruppen aufweisen.
- 25 4. Urethanpräpolymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Vertreter der Komponente (C) Diisocyanate  $X(NCO)_2$  sind, wobei X einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 12 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 18 C-Atomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 16 C-Atomen und/oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 C-Atomen bedeutet.

- 19 -

5. Urethanpräpolymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Vertreter der Komponente (D) eine Hydroxygruppe aufweisen und als radikalisch härtbare Gruppierungen (Meth)acrylat-Gruppen besitzen.

5 6. Verwendung der Urethanpräpolymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von Dentalmassen sowie zum Verkleben, Beschichten oder Vergießen von Substraten, insbesondere zur Herstellung von Füllungsmaterialien, Stumpfaufbaumaterialien, Befestigungszementen, provisorischen Kronen- und Brückenmaterialien, zahntechnischen Werkstoffen, Modellmaterialien, Inlays, Onlays, Verblendschalen, Kronen und Brücken.  
10

7. Zusammensetzungen, enthaltend:

15 (K1) 1 bis 70 Gew.-% mindestens eines Urethanpräpolymers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5,  
(K2) 8,9 bis 70 Gew.-% eines oder mehrerer radikalisch polymerisierbarer Monomerer,  
(K3) 10 bis 90 Gew.-% Füllstoffe,  
20 (K4) 0,1 bis 5 Gew.-% Initiatoren und gegebenenfalls Aktivatoren,  
(K5) 0 bis 30 Gew.-% Additive, gegebenenfalls Pigmente Thixotropiehilfsmittel, Weichmacher.

25 8. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 7, wobei als Komponente (K2) mono-, di- und/oder höherfunktioneller Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureester eingesetzt werden, die sowohl monomere als auch höhermolekulare oligomere oder polymere Acrylate beinhalten können und in alleiniger Form oder in Abmischung eingesetzt werden.

30 9. Verwendung der Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 7 bis 8 im Dentalbereich, insbesondere als Füllungsmaterial.

- 20 -

**Stumpfaufbaumaterial, Befestigungszement, provisorisches Kronen- und Brückenmaterial, zahntechnischer Werkstoff, Modellmaterial, Inlay, Onlay, Verblendschale, Kronen und Brücken.**

- 5 10. Kit zur Herstellung eines Dentalmaterials, enthaltend gegebenenfalls ein Applikationsgerät zur Ausbringung von Dentalmaterialien, gegebenenfalls einen statischen Mischaufsatz, mindestens eine Kartusche mit mindestens zwei Kammern, die mit einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 7 bis 8 gefüllt sind.

10

11. Ausgehärtete Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 7 bis 8.

12. Applikationsgerät, enthaltend mindestens eine Kartusche, enthaltend eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 7 bis 8.

15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intel. Application No  
PCT/EP 00/12775

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08G18/62 A61K6/087 C08G18/67

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 257 777 A (KERR MFG CO) 2 March 1988 (1988-03-02) page 3, line 6 -page 3, line 42 claim 5 ----	1-12
A	EP 0 460 478 A (BAYER AG) 11 December 1991 (1991-12-11) page 2, line 22 -page 2, line 46 ----	1-12
A	EP 0 205 846 A (TEROSON GMBH) 30 December 1986 (1986-12-30) cited in the application examples 4,5 claims 1,10-13 ----	1-12
A	EP 0 945 469 A (BAYER AG) 29 September 1999 (1999-09-29) claims 1-3 -----	1-12

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 March 2001

Date of mailing of the international search report

16/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Heidenhain, R

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Inte...onal Application No

PCT/EP 00/12775

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0257777 A	02-03-1988	AU 606346 B AU 7576187 A CA 1289394 A DE 3785114 A DE 3785114 T JP 63212345 A US 4740159 A		07-02-1991 25-02-1988 24-09-1991 06-05-1993 08-07-1993 05-09-1988 26-04-1988
EP 0460478 A	11-12-1991	DE 4018183 A AT 129889 T AU 645321 B AU 7809491 A CA 2043853 A CN 1057000 A DE 59106837 D DK 460478 T ES 2081389 T GR 3018047 T IE 911943 A JP 4235903 A NO 911987 A PT 97865 A, B US 5179186 A		12-12-1991 15-11-1995 13-01-1994 12-12-1991 08-12-1991 18-12-1991 14-12-1995 26-02-1996 01-03-1996 29-02-1996 18-12-1991 25-08-1992 09-12-1991 31-03-1992 12-01-1993
EP 0205846 A	30-12-1986	AT 68004 T CA 1297489 A DE 3681757 A ES 555766 D ES 8705476 A JP 7094645 B JP 61271306 A		15-10-1991 17-03-1992 07-11-1991 01-05-1987 16-07-1987 11-10-1995 01-12-1986
EP 0945469 A	29-09-1999	DE 19813353 A JP 2000080107 A		30-09-1999 21-03-2000

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12775

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C08G18/62 A61K6/087 C08G18/67

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08G A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 257 777 A (KERR MFG CO) 2. März 1988 (1988-03-02) Seite 3, Zeile 6 -Seite 3, Zeile 42 Anspruch 5 ---	1-12
A	EP 0 460 478 A (BAYER AG) 11. Dezember 1991 (1991-12-11) Seite 2, Zeile 22 -Seite 2, Zeile 46 ---	1-12
A	EP 0 205 846 A (TEROSON GMBH) 30. Dezember 1986 (1986-12-30) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 4,5 Ansprüche 1,10-13 ---	1-12
A	EP 0 945 469 A (BAYER AG) 29. September 1999 (1999-09-29) Ansprüche 1-3 -----	1-12

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

6. März 2001

16/03/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Heidenhain, R

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12775

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0257777 A	02-03-1988	AU	606346 B	07-02-1991
		AU	7576187 A	25-02-1988
		CA	1289394 A	24-09-1991
		DE	3785114 A	06-05-1993
		DE	3785114 T	08-07-1993
		JP	63212345 A	05-09-1988
		US	4740159 A	26-04-1988
-----				
EP 0460478 A	11-12-1991	DE	4018183 A	12-12-1991
		AT	129889 T	15-11-1995
		AU	645321 B	13-01-1994
		AU	7809491 A	12-12-1991
		CA	2043853 A	08-12-1991
		CN	1057000 A	18-12-1991
		DE	59106837 D	14-12-1995
		DK	460478 T	26-02-1996
		ES	2081389 T	01-03-1996
		GR	3018047 T	29-02-1996
		IE	911943 A	18-12-1991
		JP	4235903 A	25-08-1992
		NO	911987 A	09-12-1991
		PT	97865 A, B	31-03-1992
		US	5179186 A	12-01-1993
-----				
EP 0205846 A	30-12-1986	AT	68004 T	15-10-1991
		CA	1297489 A	17-03-1992
		DE	3681757 A	07-11-1991
		ES	555766 D	01-05-1987
		ES	8705476 A	16-07-1987
		JP	7094645 B	11-10-1995
		JP	61271306 A	01-12-1986
-----				
EP 0945469 A	29-09-1999	DE	19813353 A	30-09-1999
		JP	2000080107 A	21-03-2000
-----				